

22 JUN 2004



REC'D 08 JUL 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 29 711.1

Anmeldetag: 02. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
51368 Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von alkoxy-substituierten
Phthalocyaninen

IPC: C 07 F, G 11 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 21. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

raust

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

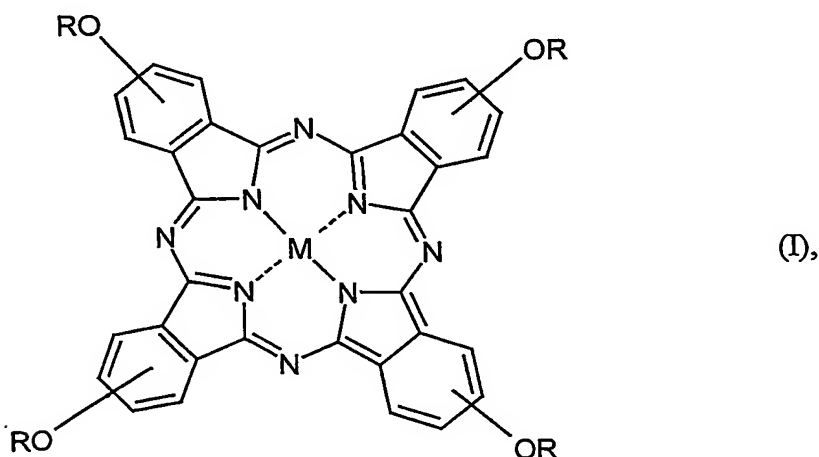
Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten Phthalocyaninen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten, metallhaltigen Phthalocyaninen, sowie die danach erhältliche Phthalocyanine.

Alkoxysubstituierte Phthalocyanine sind wichtige lichtabsorbierenden Verbindungen, die in der Informationsschicht von optischen Datenträgern verwendet werden. Die Herstellung von alkoxysubstituierten Phthalocyaninen ist beispielsweise bereits in EP-A 703 280 beschrieben worden, wobei die Herstellung durch Umsetzung von alkoxysubstituierten Dinitrilen in Gegenwart eines Metallsalzes, einer Lewisäure und Harnstoff in Nitrobenzol, Nitrotoluol oder Nitroxylol erfolgt. Diese Herstellungsweise hat allerdings den Nachteil, dass die Isolierung durch Eindampfen der Lösung erfolgen muss und die verbleibenden Rückstände schwierig zu handhaben sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung derartiger Phthalocyanine bereitzustellen.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von metallhaltigen Phthalocyaninen der Formel I

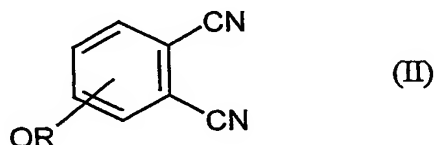


worin

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,

M für ein divalentes Metallatom, Metalloxy, oder ein trivalentes oder tetravalentes substituiertes Metallatom steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalodinitril der Formel II



in Gegenwart eines Metallsalzes und einer Base in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel umsetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Alkyl- oder Cycloalkyl-Rest weitere Reste wie Halogen, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Nitro, Cyano, CO-NH₂, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Morpholino, Piperidino, Pyrrolidino, Pyrrolidono, Trialkylsilyl, Trialkyl-siloxy oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl tragen. Der Alkylrest kann zudem mit einem Cycloalkylrest substituiert sein und der Cycloalkylrest mit einem Alkylrest. Der Alkyl- oder Cycloalkylrest kann gesättigt, ungesättigt, geradkettig oder verzweigt sein, der Alkyl- oder Cycloalkylrest kann teil- oder perhalogeniert sein oder er kann ethoxyliert, propoxyliert oder silyliert sein.

Substituenten mit der Bezeichnung „Alkyl“ bedeuten vorzugsweise C₁-C₁₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind.

Substituenten mit der Bezeichnung „Cycloalkyl“ bedeuten vorzugsweise C₃-C₁₂-Cycloalkyl, insbesondere C₅-C₈-Cycloalkyl bedeuten, die gegebenenfalls durch Halogen, wie Chlor, Brom, Fluor, Hydroxy, Cyano und/oder C₁-C₆-Alkoxy substituiert sind.

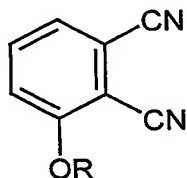
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht der Rest

R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, 3-(2,4-Dimethyl)pentyl, tert.-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl, Methoxyethoxypropyl, Methoxyethoxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl oder Cyclooctyl, insbesondere für 3-(2,4-Dimethyl)pentyl.

Bevorzugt steht

M für Cu, Zn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Be, Ca, Ba, Cd, Hg, Sn, Co, Pb, VO, MnO, TiO, FeCl, AlCl, GaCl, InCl, AlBr, GaBr, InBr, AlI, GaI, InI, AlF, GaF, InF, SiCl₂, GeCl₂ oder SnCl₂, insbesondere für Co.

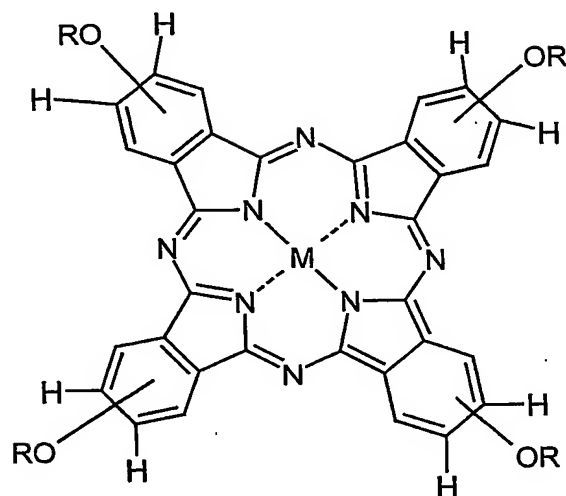
Besonders bevorzugt werden Phthalodinitrile der Formel IIa



(IIa)

eingesetzt.

Ebenfalls bevorzugt ist es, solche Phthalocyanide der Formel I herzustellen, die der Formel Ia entsprechen



(Ia),

5

worin

M für Co steht und

10

R die obige Bedeutung besitzt, insbesondere für 2-Ethylhexyl oder 2,4-Dimethyl-3-pentyl steht.

Als geeignete Lösungsmittel kommen beispielsweise DMF, NMP, DMSO, ϵ -Caprolactam, Sulfolan, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon oder Mischungen davon in Frage.

15

Als Base kommen vorzugsweise 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Ammoniak, Morpholin, Piperiden, Pyridin, Picolin oder C_1 - C_{12} Alkoholate sowie deren Mischungen in Frage.

20

Bevorzugte Metallsalze sind Halogenide, wie z.B. Chloride oder Bromide, sowie Oxyhalogenide, Acetate, Acetylacetonate, Oxide, Sulfate, Carbonate und Hydroxide sowie deren Mischungen.

- 5 Aus schwerlöslichen Metallsalzen oder Oxiden können beispielsweise mit Eisessig lösliche Acetate hergestellt werden.

Gegebenenfalls kann Ammoniummolybdat oder Ammoniummolybdat-tetrahydrat mitverwendet werden.

10

Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 120°C bis 250°C, insbesondere bei 130°C bis 190°C.

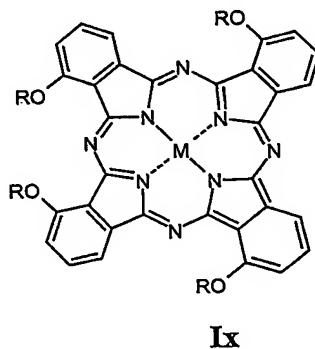
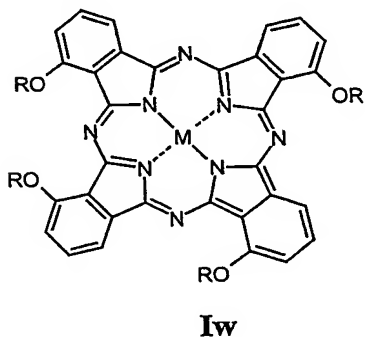
15

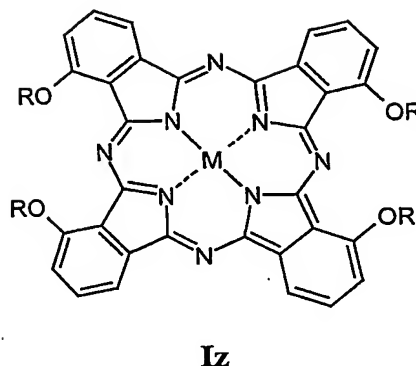
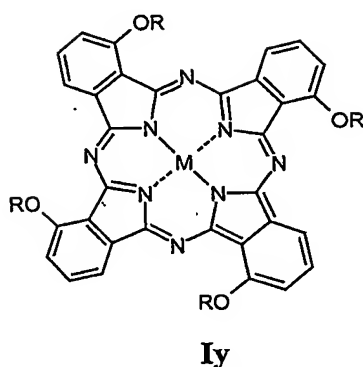
Bevorzugt wird die Umsetzung in Gegenwart einer Inertgasatmosphäre wie beispielsweise N₂ oder Argon durchgeführt.

Die anschließende Isolierung von I erfolgt insbesondere durch Zugabe von Wasser, wobei der Farbstoff ausfällt und abfiltriert werden kann.

20

Bevorzugt werden Phthalocyanine als Isomerengemisch der Formel I erhalten. Die Isomeren entsprechen vorzugsweise denen der Formeln Iw, Ix, Iy und Iz





5 worin

R und M die oben angegebene Bedeutung haben.

10 Besonders bevorzugt wird ein Isomerengemisch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, bei dem der Anteil der Isomeren der Formeln Iy und Iz zusammen größer gleich 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel I ist.

15 Die Erfindung betrifft weiterhin eine Isomerenmischung, enthaltend wenigstens 20 Gew.-% der beiden Isomeren der Formeln Iy und Iz, bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel I, wobei M und R die oben genannte Bedeutung besitzen, wobei M und R bevorzugt die Bedeutung besitzen, die für die Formel Ia angegeben ist.

20 Die erfindungsgemäße Isomerenmischung kann als lichtabsorbierende Verbindung in der Informationsschicht eines optischen Datenträgers eingesetzt werden. Somit ist ihre Verwendung als auch ein solcher optische Datenträger selbst Gegenstand der Erfindung.

25 Bevorzugt eignet sich die erfindungsgemäße Isomerenmischung zur Herstellung von optischen Datenträgern auf die Informationen gelesen und geschrieben werden können insbesondere mittels eines IR-Lasers.

Die Erfindung betrifft daher auch optische Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckschicht aufgebracht sind, der mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750 - 800 nm, insbesondere 770 - 790 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens eine erfindungsgemäße Phthalocyanin-Isomerenmischung verwendet wird.

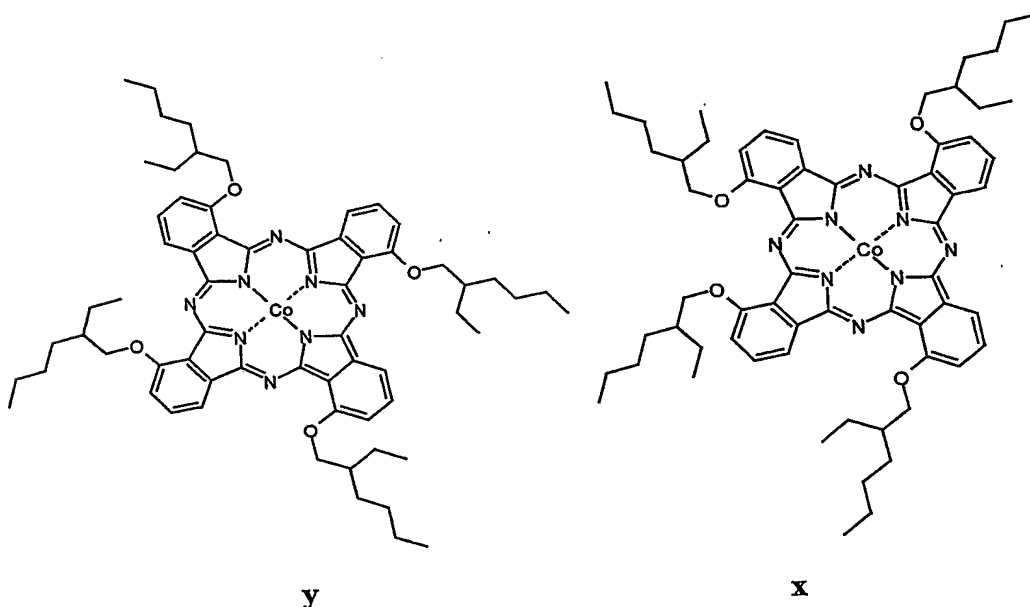
Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von erfindungsgemäßen Phthalocyaninen als lichtabsorbierende Verbindungen in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von optischen Datenspeichern.

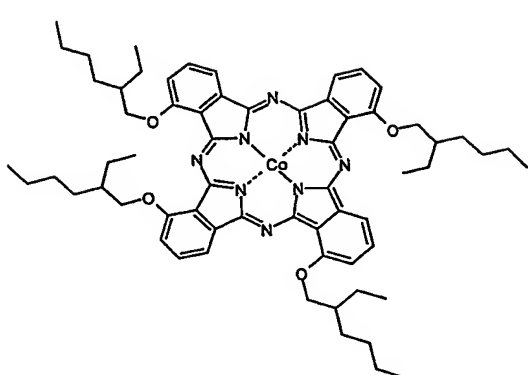
Die erfindungsgemäße Isomerenmischung kann aber auch zur Herstellung weiteren Phthalocyanine eingesetzt werden, beispielsweise solcher, die weitere Liganden am Metallzentrum koordiniert enthalten.

BeispieleBeispiel 1

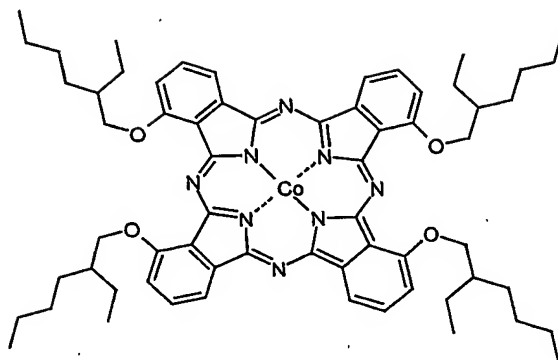
- 5 187 g 3-(2-Ethylhexoxy)-phthalsäuredinitril und 29.8 g Cobalt(II)-hydroxyd werden in 11 NMP bei Raumtemperatur (RT) gegeben. Danach werden 38 g Eisessig zuge-
 10 setzt und 10 min bei 60°C nachgerührt. Dann werden 130 ml DBN zugegeben und rasch auf 180°C erwärmt und 3h bei 180°C gerührt. Nach langsamen Abkühlen auf 120°C wird 110 ml Wasser zugegeben und 30min bei 100°C nachgerührt. Danach wird auf 70°C abgekühlt und 720 ml Methanol zugegeben. Über Nacht wird langsam auf RT abgekühlt und innerhalb von 120 min. langsam 260ml Wasser zugetropft. Der pH-Wert beträgt 11.5 und wird mit wässriger HCl auf pH 7.5 gestellt. Nach 10min Nachrühren wird abgesaugt, die Paste mit insgesamt 500 ml Methanol zu ca. 100ml
 15 Portionen gewaschen und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 123.4 g (\triangleq 62 % der Theorie); λ_{\max} 702 nm (NMP) eines Phthalocyanins der folgenden Formeln (Isomere):





w



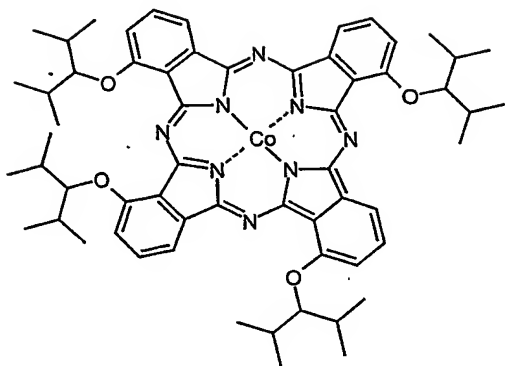
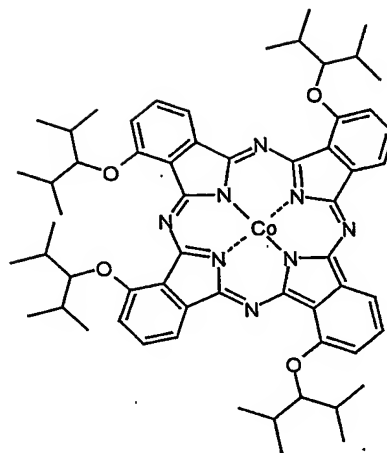
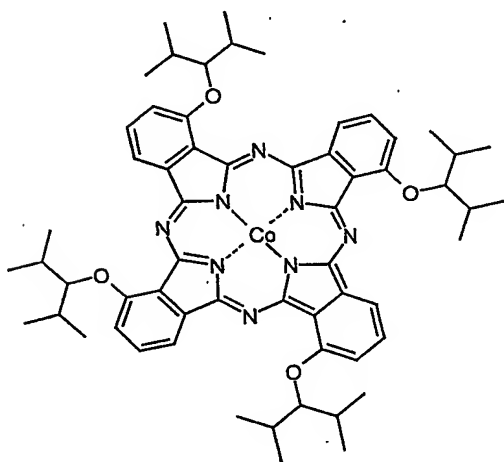
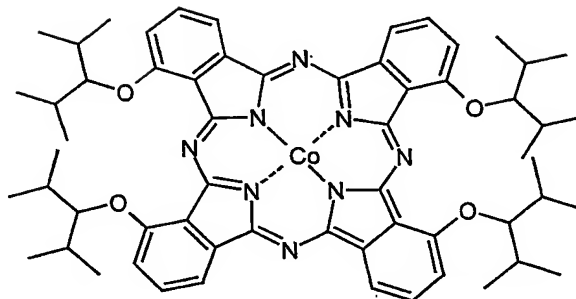
z

wobei die Isomeren folgende Gewichtsverteilung aufweisen: $y+z=25$ Gew.-%, $w+x=75$ Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Phthalocyanin.

Beispiel 2

176.8 g 3-(2,4-Dimethyl-3-pentoxy)-phthalsäuredinitril und 29.8 g Cobalt(II)-hydroxyd werden in 1120 g Epsilon-Caprolactam bei 60°C verschmolzen. Wenn die Schmelze homogen ist, werden 38 g Eisessig zugesetzt und 10 min bei 60°C nachgerührt. Dann werden 149.3 ml DBU zugegeben und rasch auf 180°C erwärmt und 4 h bei 180°C gerührt. Nach langsamen Abkühlen auf 130°C wird 110 ml Wasser zugegeben und 30min bei 100°C nachgerührt. Danach wird auf 70°C abgekühlt und 720 ml Methanol zugegeben. Über Nacht wird langsam auf RT abgekühlt und innerhalb von 120 min. langsam 260 ml Wasser zugetropft. Der pH-Wert beträgt 11.5 und wird mit wässriger HCl auf pH 7.5 gestellt. Nach 10min Nachrühren wird abgesaugt, die Paste mit insgesamt 500 ml Methanol zu ca. 100ml Portionen gewaschen und bei 30°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 116.3 g (\triangleq 61 % der Theorie); λ_{\max} 703 nm (NMP) eines Phthalocyanins der folgenden Formeln (Isomere):

**w****x****y****z**

5

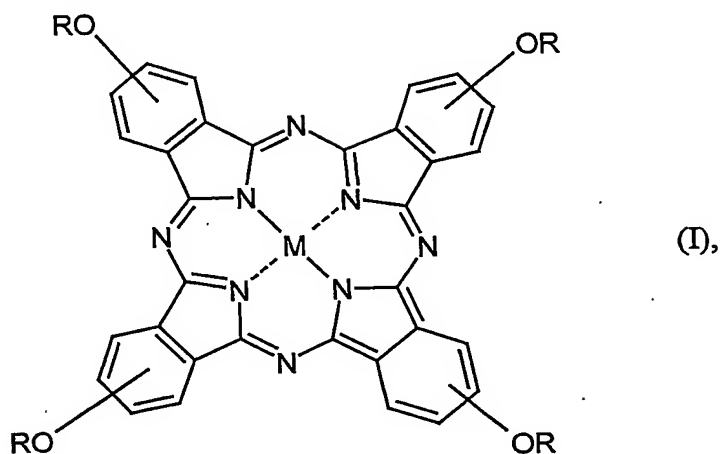
wobei die Isomeren folgende Gewichtsverteilung aufweisen: $y+z=22$ Gew.-%, $w+x=78$ Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an hergestelltem Phthalocyanin.

Vergleichsbeispiel (Beispiel 1 aus EP-A 703 280)

5 In 200ml Nitrobenzol werden 50g 3-(2,4-Dimethyl-3-pentyloxy)phthalonitril, 9,1 g
wasserfreies Palladiumchlorid, 24,8g Harnstoff und 1g Ammoniummolybdat vorge-
legt vorgelegt und unter Rühren und Argonatmosphäre auf 160°C erwärmt. An-
10 schließend wird 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, danach auf RT abgekühlt,
mit Toluol verdünnt und über ein Filterhilfsmittel filtriert. Das Filtrat wird bei
100°C/10⁻¹ mbar vollständig eingedampft. Der Rückstand wird in 400 ml Toluol
aufgenommen und mit Toluol als Laufmittel über 500 g Kieselgel filtriert. Die
Toluolphase wird eingedampft und anschließend auf 1,5 l Methanol getropft. Der
Niederschlag wird abfiltriert und zweimal mit 100 ml Methanol gewaschen. Danach
15 wird 12 Stunden bei 60°C/165 mbar getrocknet. Man erhält 32,5g (= 59 % der
Theorie) eines grün-blauen Farbstoffes mit λ_{\max} 702 nm (NMP). Nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Palladium Phthalocyanin unter Verwendung
der gleichen Edukte analog Beispiel 1 unter deutlich weniger technischen Umstand
hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten, metallhaltigen Phthalocyaninen der Formel I

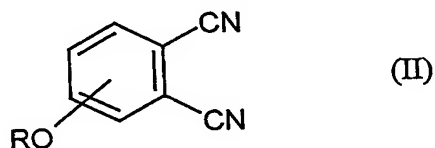


worin

10 R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,

M für ein divalentes Metallatom, Metalloxy, oder ein trivalentes oder tetravalentes substituiertes Metallatom steht,

15 dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalodinitril der Formel II



20 in Gegenwart eines Metallsalzes und einer Base in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel umsetzt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als Lösungsmittel DMF, NMP, DMSO, Caprolactam oder Mischungen davon eingesetzt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

5
R für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, Pentyl, 3-(2,4-Dimethyl)pentyl, tert.-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Ethylhexyl, Hydroxyethyl, Methoxyethyl, Etoxyethyl, 3-(2-Ethylhexyloxy)propyl, Methoxyethoxypropyl, Methoxyethoxyethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenylcyclohexyl oder Cyclooctyl, insbesondere für 3-(2,4-Dimethyl)pentyl

steht.

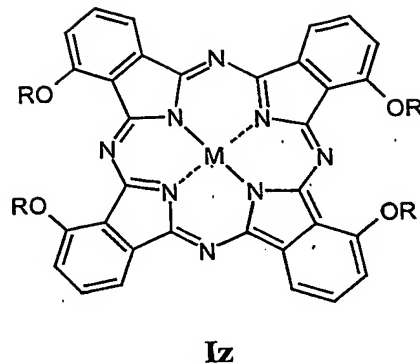
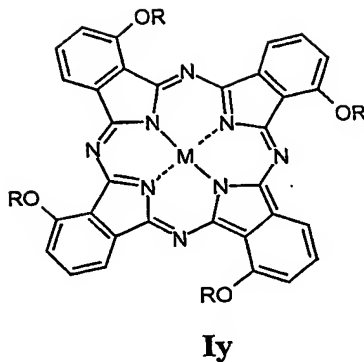
15
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

M für Cu, Zn, Fe, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Be, Ca, Ba, Cd, Hg, Sn, Co, Pb, VO, MnO, TiO, FeCl, AlCl, GaCl, InCl, AlBr, GaBr, InBr, AlI, GaI, InI, AlF, GaF, InF, SiCl₂, GeCl₂ oder SnCl₂ steht.

20
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 190°C erfolgt.

25
6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Base 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, Ammoniak, Morpholin, Piperiden, Pyridin, Picolin, C₁-C₁₂ Alkoholate oder deren Mischungen eingesetzt.

30
7. Isomerengemisch, enthaltend wenigstens 20 Gew.-% der Isomeren Iy und Iz, bezogen auf die Summe der Isomeren der Formel I



5

wobei

M und R die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

8. Optischer Datenträger, enthaltend ein vorzugsweise transparentes, gegebenenfalls schon mit einer oder mehreren Reflektionsschichten beschichtetes Substrat, auf dessen Oberfläche eine mit Licht beschreibbare Informationsschicht, gegebenenfalls eine oder mehrere Reflexionsschichten und gegebenenfalls eine Schutzschicht oder ein weiteres Substrat oder eine Abdeckungsschicht aufgebracht sind, der mit infrarotem Licht, vorzugsweise Laserlicht, besonders bevorzugt Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von 750 - 800 nm, insbesondere 770 - 790 nm, beschrieben und gelesen werden kann, wobei die Informationsschicht eine lichtabsorbierende Verbindung und gegebenenfalls ein Bindemittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtabsorbierende Verbindung wenigstens ein Phthalocyaningemisch nach Anspruch 7 verwendet wird.

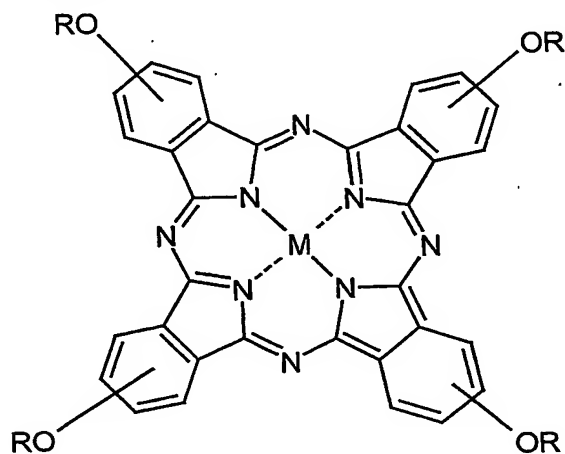
9. Verwendung von Phthalocyaninen Isomerenmischungen nach Anspruch 7 als lichtabsorbierende Verbindungen in der mit Licht beschreibbaren Informationsschicht von optischen Datenspeichern.

10

Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten Phthalocyaninen

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von alkoxysubstituierten metallhaltigen Phthalocyaninen der Formel I

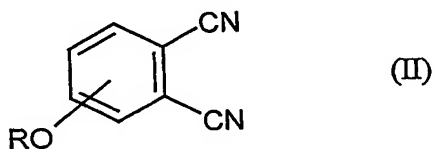


worin

R für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Cycloalkyl steht,

M für ein divalentes Metallatom, Metalloxy, oder ein trivalentes oder tetravalentes substituiertes Metallatom steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man das Phthalodinitril der Formel II



in Gegenwart eines Metallsalzes und einer Base in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel umsetzt.